PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2000-268874

(43)Date of publication of application: 29.09.2000

(51)Int.CI.

H01M 10/40 H01M 4/58

(21)Application number: 11-067677

(22)Date of filing:

15.03.1999

(71)Applicant: TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC

(72)Inventor: HONMA TAKAHIKO

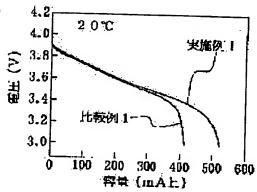
KOBAYASHI TETSUO OKUDA NARUAKI **MUKAI KAZUHIKO** SASAKI ITSUKI NAKANO HIDEYUKI **TAKEUCHI YOJI**

NORITAKE TATSUO **UKIYOU YOSHIO**

(54) MANUFACTURE OF LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture a high-capacity lithium secondary battery capable of dropping the irreversible capacity by reducing the reaction polarization in the final period of discharging in a positive electrode active material in a battery. SOLUTION: This lithium secondary battery is formed from a positive electrode containing as the main active material, lithium nickel composite oxides expressed by the composition formula LiNi1xMxO2 (where M is one or more of the elements Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Li, Mg, Al, Ga, In, and 0.05 x · 0.4) and a negative electrode containing graphite as the main active material. After the initial charge with eventually following discharge at the room temp. (around 20° C), three charge-discharge cycles are conducted while heating is made at a temp. between 45° C and 65° C.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2000-268874 (P2000-268874A)

(43)公開日 平成12年9月29日(2000.9.29)

(51) Int.Cl.7

識別記号

FΙ

テーマコード(参考)

H 0 1 M 10/40 4/58

H01M 10/40

Z 5H003

4/58

5H029

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平11-67677

(22)出願日

平成11年3月15日(1999.3.15)

(71)出顧人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字機道41番

地の1

(72)発明者 本間 隆彦

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字機道41番

地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 小林 哲郎

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番

地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74)代理人 100095669

弁理士 上野 登

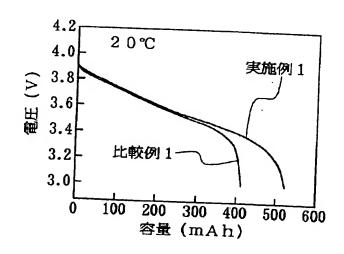
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池の製造方法

(57)【要約】

【課題】 電池内の正極活物質における放電末期の反応 分極を低減し、不可逆容量を低下させることのできる高 容量のリチウム二次電池の製造方法を提供すること。

【解決手段】 組成式LiNi1-xMxO2(Mは、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Li、Mg、Al、Ga、In から選ばれる1 種又は2 種以上の元素の組合せからなる。 $0.05 \le x \le 0.4$)で表されるリチウムニッケル複合酸化物を主な活物質とする正極と、黒鉛を主な活物質とする負極とを用いたリチウム二次電池を組み立て、最初の充電若しくは充放電を室温(20 ℃前後)で行った後に、45 ℃以上65 ℃以下の温度で加温しながら充放電を3 回以上行うようにした。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成式LiNi1-xMxO2 (Mは、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Li、Mg、Al、Ga、Inから選ばれる1種又は2種以上の元素の組合せからなる。 $0.05 \le x \le 0.4$)で表されるリチウムニッケル複合酸化物を主な活物質とする正極と、黒鉛を主な活物質とする負極とを用いたリチウム二次電池を製造するに際し、電池を組み立てて最初の充電若しくは充放電を室温で行った後に、45 $\mathbb C$ 以上65 $\mathbb C$ 以下の温度で加温して充放電を行うようにしたことを特徴とするリチウム二次電池の製造方法。

1

【請求項2】 前記45℃以上65℃以下で加温下で行う充放電は、3回以上行うようにしたことを特徴とする請求項1に記載されるリチウム二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池の製造方法に関し、更に詳しくは、層状岩塩型結晶構造を有するリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質とし、黒鉛を負極活物質とするリチウム二次電池の製造方 20法に関するものである。

[0002]

【従来の技術】この種のリチウム二次電池は、高電圧・高エネルギー密度が得られ、小型・軽量化が図れるということで、パソコンや携帯電話等の情報通信機器の関連分野では既に実用化され、また資源問題や環境問題から電気自動車やハイブリッド電気自動車に搭載される電源用に採用することも実用的にかなり進められてきた。

【0003】そのような状況の中で、市販のリチウム二次電池の正極活物質としては、これまでコバルト酸リチウム(LiCoO2)が一般的に用いられてきたが、コスト・資源等の問題から、これに代わる材料としてニッケル酸リチウム(LiNiO2)が注目されている。

【0004】従来、このニッケル酸リチウム(LiNiO2)は、比容量が約190mAh/gと大きく、高容量であるという特徴を有しているものの、Liサイト(3aサイト)にNiが混入しやすく、規則性の高い結晶構造を有する活物質粉末の合成が困難であるとされてきたが、近年、共沈法等の液相法により原子レベルでリチウム塩とニッケル塩とを混合して熱処理することにより、化学量論組成に近く規則性の高い結晶構造を有するニッケル酸リチウムを合成できるようになってきた。

【0005】また、ニッケル酸リチウムはLiの引き抜きによって六方晶から単斜晶への構造転移が起こるため、Niの一部をCo等の他の元素で置換固溶して、その結晶構造を安定化させる方法も提案されている。

【0006】また、このニッケル酸リチウムを正極活物質として用いたリチウム二次電池においては、その放電曲線が傾斜していることから、天然黒鉛や人造黒鉛といった黒鉛質の負極活物質が用いられている。この黒鉛

は、対しiの電位が約0.2 Vと低く、平坦な電位曲線をもっており、ニッケル酸リチウムの高容量という特徴を引き出した電池を構成できるものとなっている。

【0007】一方、従来一般にリチウム二次電池の製造においては、電池を組み立てた後の負極電位が高く、電池缶の腐食や負極集電箔からのCuの溶出が起こりやすいことから、電池組み立て直後に初期充電を行うようにしている。このときに、負極活物質表面に薄いリチウム有機被膜が形成されることから、その後の電池使用における負極活物質と電解液との反応が防止され、負極安定化が図られている。

【0008】また、LiNiO2を正極活物質として用いた場合、最初の充電において電極内での充電バラッキが大きくなる傾向にあり、このことが不可逆容量が増大する要因になるといわれているが、特開平9ー259928号公報では、共沈法により合成したLiNi1-xCoxO2(0.10 \le x \le 0.30)と黒鉛とを組合せた電池において、最初の充電を負極の表面電流密度(0.5 mA/cm²以下)と充電電気量(正極比容量で100 mAh/g以上210 mAh/g以下)とで規制することにより、電極内での充電バラッキを低減し、高容量でかつサイクル特性の良い電池が得られたことが開示されている。

[0009]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、電池組み立て直後の初期充電により負極活物質の表面にリチウム有機被膜を形成することは、電池の不可逆容量が大きくなる原因となり、また特開平9-259928号公報のように電極内での充電バラツキ等を回避することだけでは、依然として電池の不可逆容量を低減させることができない。更に、不可逆容量の増大には、正極活物質自身の問題も関与しているものと推定される。

【0010】そこで、本発明者らは、液相法により合成したニッケル酸リチウム(LiNio.8Coo.15 Alo.05O2)を正極活物質とし、人造黒鉛を負極活物質とするリチウム二次電池を構成し、この正極活物質に基づく不可逆容量の原因を種々検討したところ、放電末期の正極活物質の反応分極が大きいために電池の低電位部の可逆容量が十分に利用できないことに起因することが明らかとなった。

【0011】すなわち、ニッケル酸リチウムを正極活物質とするリチウム二次電池において正極活物質の充電(Liの脱離)がなされ、負極活物質内に可逆的に出入りできるリチウムが残っていても、正極活物質の放電(Liの挿入)がスムーズになされないために、使用可能な可逆容量が制約されてしまうことが明らかとなった。

【0012】本発明の解決しようとする課題は、高容量が期待できるニッケル酸リチウムを正極活物質として用50 いたリチウム二次電池を製造するに際し、電池内の正極

3

活物質における放電末期の反応分極を低減し、不可逆容量を低下させることのできる製造方法を提供しようとするものである。

[0013]

【課題を解決するための手段】この課題を解決するために本発明に係るリチウム二次電池の製造方法は、組成式 LiNi1-xMxO2(Mは、Ti、V、Cr、M n、Fe、Co、Cu、Zn、Li Mg、Al Ga、 $Inから選ばれる1種又は2種以上の元素の組合せからなる。<math>0.05 \le x \le 0.4$)で表されるリチウムニッケル複合酸化物を主な活物質とする正極と、黒鉛を主な活物質とする負極とを用いたリチウム二次電池を製造するに際し、電池を組み立てて最初の充電若しくは充放電を室温で行った後に、45 C 以上65 C 以下の温度で加温して充放電を行うようにしたことを要旨とするものである。

【0014】この場合に、最初の充電(若しくは充放電)は、室温(20℃前後)で行うのが望ましく、室温よりも高い温度で、最初の充電(若しくは充放電)を行うと、初期電池容量については問題ないものの、繰り返 20し充放電を行ったときのサイクル特性が劣化する傾向にある。

【0015】また、加温下での充放電は、45℃より低い温度で行うと、初期電池容量が低くなり、また繰り返し充放電を行ったときのサイクル特性も劣化する傾向にある。そして、この加温下での充放電を65℃より高い温度で行うと、初期電池容量については問題ないものの、繰り返し充放電を行ったときのサイクル特性が劣化する傾向にある。

【0016】更に、加温下での充放電は、請求項2に記 30 載のように、3回以上行うようにすることが好ましい。 この充放電の回数が3回より少ない場合には、初期電池 容量が低くなる傾向にある。

【0017】尚、正極活物質であるリチウムニッケル複合酸化物の作製は、共沈法等の液相法により原子レベルでリチウム塩とニッケル塩とを混合・熱処理して合成することが好ましい。また、負極活物質の主成分となる黒鉛は、天然黒鉛であっても良いし、人造黒鉛であっても良い。

[0018]

【発明の実施の形態】以下に、本発明の好適な実施の形態を図面を参照して詳細に説明する。まず、この電池の作製方法について説明する。初めに、正極活物質には、液相法で作製された組成式LiNi٥.8 С о 0.15 A 1 0.0 5 O 2 で表される層状岩塩型ニッケル酸リチウムを用いた。そして、正極の作製としては、このLiNi0.8 С o 0.15 A 1 0.0 5 O 2 を 8 5 重量部、導電助材としてアセチレンブラックを 5 重量部、結着材としてポリフッ化ビニリデン(PVDF)を 1 0 重量部、更に溶剤として n ーメチルー 2 ーピロリドンを 1

00重量部とし、これらを混練して正極合材ペーストを作製した。そして、このペーストを厚さ 20μ mの A1 箔の両面に塗工し乾燥させた後に、プレス・裁断して厚さ 100μ m、幅 54 mm、長さ 450 mmの正極板(塗工部 54 mm \times 400 mm)を作製した。この正極板には両面合わせて約 4.2 gの正極活物質が塗工され

【0019】次に、負極活物質には、球状人造黒鉛

【0020】そして、上記正極シートと負極シートの未塗工部にそれぞれ集電リードを溶接しておき、これら正極シートと負極シートを厚さ25μm、幅58mmのポリエチレン製セパレータを挟んで重ね合わせて巻回し、スパイラル状の巻き電極を作製した。このときに、正極板の両面の塗工部と負極板の塗工部は、セパレータを介して対向するように巻回されている。

【0021】次いで、この電極ロールの両端にポリエチレン製の絶縁板を配した後に、これをNiメッキの鉄製電池ケースに挿入し、負極リードを電池ケース内の底部に溶接し、正極リードを封口キャップに溶接した。また、電極ロールが固定されるように電池ケースの開口部近くでネッキングを行った。

【0022】そして、電解液には、エチレンカーボネート(EC)とジエチレンカーボネート(DEC)とを1:1の体積比で混合した溶液にLiPF6を1mol/1となるように溶解したものを用いた。この電解液を上述の電極ロールが挿入された電池ケース内に注入し、減圧と加圧とを繰り返しながら電極とセパレータの空隙部分に電解液を浸透させた後に、余剰の電解液を排出した。このとき電池ケース内に注液されている電解液は約4gとしている。このように注液した後、封口キャップを電池ケースの開口部をかしめて円筒型電池を作製した。

【0023】このようにして作製した電池を本発明品 (実施例1~実施例13)及び比較品(比較例1~比較 例7)とした。これらの電池は、組み立てまでの工程は 全て同一のものとしているが、組み立て後の後処理工程 (最初の充放電、及びその後に加温して行う充放電)が 異なるものである。組み立てた後の工程を表1にまとめ 50 た。 [0024] ..

【表1】

	[双1]							
	\	組み立て後の後処理						
		最初の充放電	加温充放電			測定結果		IFF
		処理温度					100	i I
		(100mA) 定電流	電流値 (mA)	処理 温度	充放電 回数	初期電池 容量 (mAh)	サイクル後 電油容量 (m A h)	伍
l	実施例 1	20℃	486	60℃	5回	520	519	0
	実施例 2	2 O°C	486	6 0 ℃	4 🗇	5 1 1	512	0
	実施例3	2 0℃	486	60℃	3回	499	500	0
*	実施例4	2 0℃	486	60℃	2回	485	486	Δ
	実施例 5	2 0℃	486	60℃	1 🗇	465	469	Δ
発	実施例 6	2 0℃	486	60℃	6回	520	520	0
明	実施例7	2 0℃	486	60℃	7回	5 2 1	5 2 1	0
"	実施例8	2 0℃	486	60℃	10回	5 2 1	519	0
品	実施例9	2 0°C	486	6 0℃	200	5 2 0	519	0
	実施例10	2 0℃	486	50℃	5 📵	498	500	Δ
	実施例11	2 O°C	248	6 0℃	5 📵	520	5 1 B	0
	実施例12	2 0°C	100	60℃	5回	521	519	o
	実施例13	20℃	972	6 0°C	5回	515	517	0
	比較例1	2 0°C	実施せず			410	415	×
比	比較例2	20℃	6 0℃加温のみ 2 4時間			412	415	×
較	比較例3	2 0°C	486	20℃	5回	415	416	×
R	比較例4	20℃	486	30℃	5回	414	414	×
	比較例 5	20℃	486	40℃	5回	433	434	×
	比較例6	20℃	486	70℃	3 🗇	5 1 9	362	×
	比較例7	60℃	486.	60℃	5回	522	448	×

【0025】まず、実施例1の後処理工程としては、電 30 池を組み立てた後に1日放置してから、最初の充放電を 20℃の恒温槽内で行った。この最初の充放電は、充電 終止電圧を4.1V、放電終止電圧を3.0Vとして、 100mAの定電流充放電を1回行ったものである。次 いで、加温充放電としては、この電池を更に60℃の恒 温槽に入れて、充電終止電圧を4.1V、放電終止電圧 を3.0Vとして、486mAの定電流充放電を5回繰り返したものである。

【0026】次に、実施例2~実施例9は、加温充放電における充放電回数が、実施例1とは異なるものであり、それ以外は実施例1と同様の工程で作製されたものである。すなわち、加温充放電における充放電回数として、実施例2は4回、実施例3は3回、実施例4は2回、実施例5は1回、実施例6は6回、実施例7は7回、実施例8は10回、実施例9は20回としている。【0027】次に、実施例10は、加温充放電における処理温度が、実施例1とは異なるものであり、それ以外は実施例1と同様の工程で作製されたものである。すなわち、50℃の恒温槽で486mAの定電流充放電を5回繰り返したものである。

0 【0028】次に、実施例11~実施例13は、加温充放電における充放電の電流値が、実施例1とは異なるものであり、それ以外は実施例1と同様の工程で作製されたものである。すなわち、実施例11は246mA、実施例12は100mA、実施例13は972mAとしている。

【0029】また、これら本発明品を評価するために、 比較品(比較例1~比較例7)を作製した。まず、比較 例1は、各実施例と同様の電池を組み立てたものであ り、組み立て後の最初の充放電までは同様の処理を行っ たものであるが、その後の加温充放電を全く行わなかっ たものである。

【0030】そして、比較例2は、実施例1と同様の電池を組み立てたものであり、組み立て後の最初の充放電までは同様の処理を行ったものであるが、その後の加温充放電として、60℃で24時間加温しただけで充放電を行わなかったものである。

【0031】次に、比較例3~比較例5は、実施例1と 同様の電池を組み立てたものであり、組み立て後の最初 の充放電までは同様の処理を行ったものであるが、その 後の加温充放電として処理温度が実施例1とは異なるも 7

のである。すなわち、加温充放電の処理温度として、比較例 3 は 2 0 $\mathbb C$ 、比較例 4 は 3 0 $\mathbb C$ 、比較例 5 は 4 0 $\mathbb C$ で充放電を行ったものである。

【0032】次に、比較例6は、実施例1と同様の電池を組み立てたものであり、組み立て後の最初の充放電までは同様の処理を行ったものであるが、その後の加温充放電の処理温度及び充放電回数が異なるものである。すなわち、比較例6は70℃で486mAの充放電を3回行ったものである。

【0033】次に、比較例7は、実施例1と同様の電池を組み立てたものであるが、組み立て後の最初の充放電の処理温度が異なるものであり、比較例7は60℃で100mAの充放電を1回行ったものである。尚、その後の加温充放電は実施例1と同様のものとしている。

【0034】これらの本発明品(実施例1~実施例1 3)及び比較品(比較例1~7)の電池性能として、初 期電池容量及び100サイクル後の電池容量をそれぞれ について測定した。尚、この測定は20℃で行った。こ れらの測定結果を表1に示す。

【0035】この測定結果として、実施例1は初期電池容量が520mAであり、高い電池容量が得られただけでなく、100サイクル後の電池容量が519mAあり、殆ど容量劣化をしないことからサイクル特性にも優れていることが確認できた。

【0036】また、実施例2~実施例5は、充放電回数が実施例1より少ないものであるが、電池容量が実施例1よりやや低くなるものの十分な結果が得られている。また、サイクル特性については、殆ど容量劣化しておらず、優れた結果が得られた。この充放電は、その回数が少なくなるにつれて初期放電容量が小さくなる傾向にあることから、この場合には5回程度行うと良いことが判る。

【0037】また、実施例6~実施例9は、充放電回数が実施例1より多いものであるが、電池容量及びサイクル特性ともに実施例1とほぼ同様の値が得られ、優れた結果が得られた。しかし、この充放電回数を回数を多くしても、電池容量及びサイクル特性は実施例1と同程度であり、それ以上向上しないことから、この場合の充放電回数は5回程度で十分であることが判る。

【0038】実施例10は、加温充放電の処理温度が実施例1よりやや低めの50℃としたものである。この実施例10は、初期電池容量が498mAであり、実施例1よりやや低い値であったものの十分な値である。また、サイクル特性については全く容量劣化せず、優れた値が得られた。

【0039】また、実施例11~実施例13は加温充放電の電流値が実施例1と異なるものであるが、初期電池容量、サイクル特性ともに実施例1とほぼ同様の結果が得られた。このことから、後処理の電流値の変化は大きな影響を及ぼさないことが判る。

【0040】これらの実施例の結果に対して、加温充放電を全く行わなかった比較例1、及び加温しただけで充放電を行わなかった比較例2は、サイクル特性は劣化しないものの初期電池容量が著しく低くなっており、各実施例に比べて格段に容量が低いことが確認された。

【0041】また、加温充放電の処理温度が45℃より低くなっている比較例3~比較例5については、サイクル劣化はしなかったものの、著しく初期電池容量が低いものであった。そして、加温充放電の処理温度が高い比較例6、及び最初の充放電の処理温度が高い比較例6、及び最初の充放電の処理温度が高い比較例7は、初期電池容量は高いものの、サイクル特性の劣化が極めて激しくなっており、耐久性の低いものであった。【0042】図1は、実施例1の電池と比較例1の電池の最初の放電曲線を対比して示したグラフである。この分ラフは、横軸に容量(mAh)を採り、縦軸に電圧(V)を採っている。このグラフからも判るように、実施例1は比較例1に比べて、放電末期の低電位部の容量が格段に増加していることが確認できる。

【0043】以上、実施例について説明したが、本発明のように加温下で充放電処理を行うことにより、放電末期に正極活物質へのLiの挿入を円滑にし、反応分極を低減して低電位部の容量を増加させることができることから、電池容量が大きく、サイクル特性に優れたリチウム二次電池を製造することができるようになる。

【0044】本発明は、上記した実施例に何等限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で種々の改変が可能である。例えば、上記実施例では正極活物質に組成式LiNi0.8 Coo.15 Alo.05 O2のものを用いたが、勿論これにとらわれるものではなく、LiNiO2或いはNiを一部他の元素(Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Li、Mg、Al、Ga、In等)で置換した組成物にも適用されることは本発明の趣旨より明らかである。

【0045】また、上記実施例では円筒形のリチウム二 次電池の例で説明したが、それ以外の箱型、ボタン型、ペーパー型、カード型等各種の形態のものに適用できる ものである。

[0046]

【発明の効果】本発明に係るリチウムイオン二次電池の製造方法によれば、リチウム二次電池を組み立てて最初の充電若しくは充放電を室温で行った後に、45℃以上65℃以下の温度で加温して充放電を行ったものであるから、放電末期の正極活物質の反応分極が低減し、低電位部の可逆容量が使用可能となることから、高容量でサイクル特性に優れたリチウム二次電池を構成することができる。

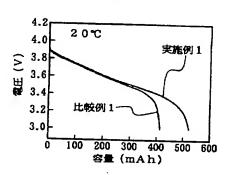
【0047】このようにして電池を構成することにより、ニッケル酸リチウムを正極活物質として用いても電池の不可逆容量を小さくすることができ、ニッケル酸リチウムの高容量という特徴を十分引き出すことができる

ことから、この電池は電気自動車等の大型電源としての 使用に適したものとなり、産業上極めて有用なものであ る。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明品のリチウム二次電池と比較品のリチウ ム二次電池の放電曲線を対比して示した図である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 奥田 匠昭

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番

地の1 株式会社豊田中央研究所内 (72) 発明者 向 和彦

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 佐々木 厳 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 中野 秀之 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 竹内 要二

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 則竹 達夫

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 右京 良雄

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1 株式会社豊田中央研究所内

Fターム(参考) 5H003 AA02 BA01 BB05 BC01 BD00 **BD01**

> 5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL07 AM03 AM05 AM07 BJ02 BJ14 CJ02 CJ14 CJ28 HJ14 HJ16